

JP4096987 Biblio

HEAT-ACCUMULATION AGENT COMPOSITION

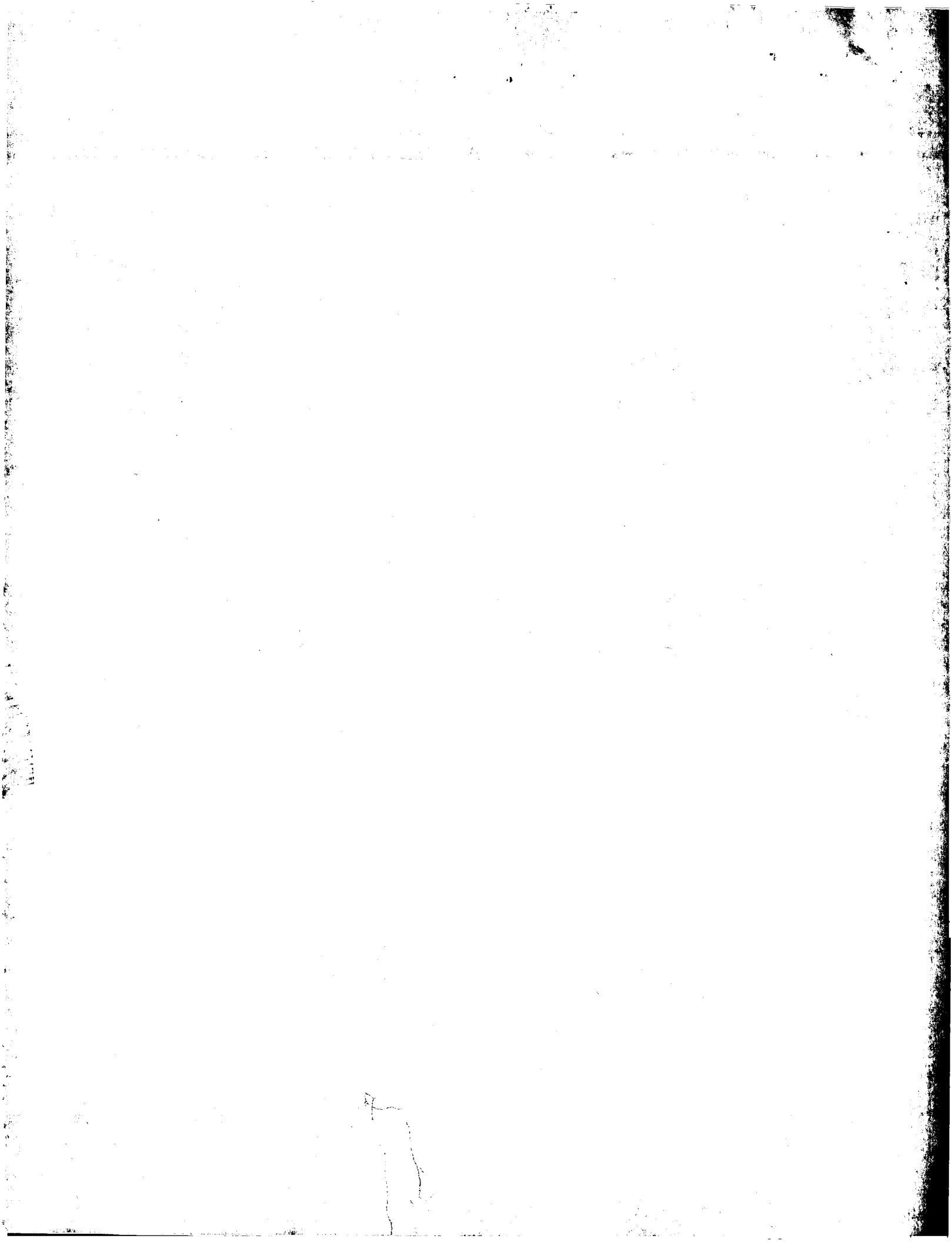
Patent Number: JP4096987
Publication date: 1992-03-30
Inventor(s): KAIZUKA IZUMI; others: 02
Applicant(s): LION CORP
Requested Patent: ☐ JP4096987
Application Number: JP19900213760 19900814
Priority Number(s):
IPC Classification: C09K5/00; H05B6/74
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the subject composition containing a latent-heat accumulator and carbon powder having graphite structure, capable of accumulating thermal energy in a short time by heating with electromagnetic wave and easily releasing the thermal energy.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) a latent-heat accumulation agent utilizing the latent heat of phase transition [preferably a hydrated salt having a melting point of 40-200 deg.C, e.g. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4) \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], (B) carbon powder having graphite structure (e.g. carbon black) and preferably (C) an inorganic filler (e.g. amorphous silica). The content of the component B in the composition is preferably 0.5-10wt. %.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑫ 公開特許公報(A) 平4-96987

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月30日

C 09 K 5/00
H 05 B 6/74A 8930-4H
A 8815-3K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 蓄熱剤組成物

⑮ 特 願 平2-213760

⑯ 出 願 平2(1990)8月14日

⑰ 発 明 者 貝 塚 泉 千葉県千葉市高洲1-18-3-507
 ⑰ 発 明 者 山 内 誠 東京都東久留米市中央町5-7-48
 ⑰ 発 明 者 成 田 道 郎 千葉県千葉市高浜4-10-10-104
 ⑰ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 蓄熱剤組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A)相転移による潜熱を利用した潜熱型蓄熱剤と(B)グラファイト構造を有する炭素粉末を含有して成る電磁波加熱用蓄熱剤組成物。

2 (A)相転移による潜熱を利用した潜熱型蓄熱剤と(B)グラファイト構造を有する炭素粉末と(C)無機充てん剤とを含有して成る電磁波加熱用蓄熱剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、新規な電磁波加熱用蓄熱剤、さらに詳しくは、電磁波加熱により短時間で効率よく熱エネルギーを蓄えることができ、かつ容易に熱エネルギーを取り出すことのできる蓄熱剤組成物に関するものである。

従来技術

従来、蓄熱剤を加熱して熱エネルギーを蓄える

方法として、例えば蓄熱剤を電気ヒーターや熱媒中で加熱して溶融させる方法が一般的に用いられていたが、最近では、より短時間で蓄熱剤を溶融して熱エネルギーを蓄える手段として、電磁波加熱による方法が検討されている。

しかしながら、電磁波で物質を加熱する場合、特に代表的な電磁波発生装置である電子レンジを使用した場合、電磁波が均一に照射されないため局部加熱は避けられないという問題が生じる。したがって、電子レンジで蓄熱剤を加熱する場合には、この現象により、該蓄熱剤の中心部のみが溶融して、蓄熱剤に温度分布が生じて全体が均一に溶融されず、効率よく熱エネルギーを蓄えることができないのが実情である。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような事情のもとで電磁波加熱により、局部加熱をもたらすことなく、短時間で効率よく熱エネルギーを蓄えることができ、かつ容易に熱エネルギーを取り出しうる蓄熱剤組成物を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、電磁波加熱用蓄熱剤組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、潜熱型蓄熱剤に、電磁波加熱によって発熱するグラファイト構造を有する炭素粉末を配合し、さらに場合により無機充てん剤を配合することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)相転移による潜熱を利用した潜熱型蓄熱剤と(B)グラファイト構造を有する炭素粉末と、場合により用いられる(C)無機充てん剤とを含有して成る電磁波加熱用蓄熱剤組成物を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物においては、(A)成分として電磁波照射によって融解が可能な相転移による潜熱を利用した潜熱型蓄熱剤が用いられる。この潜熱型蓄熱剤については特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、融点が40~200℃の範囲にある無機系又は有機系のものが好ましい。

の炭素粉末は電磁波加熱により発熱する性質を有し、その結晶構造中に、炭素原子が六角網状に配列した層平面が積層して成るグラファイト状の結晶子をもっている。このような炭素粉末としては、例えばカーボンブラックやグラファイトなどが挙げられる。カーボンブラックについては特に制限はなく、一般の導電性樹脂の製造やゴムの補強材料として用いられているものの中から任意のものを選択して用いることができる。このようなカーボンブラックとしては、例えばアセチレンブラック、ファーネスブラック、副生カーボンブラックなどを挙げることができる。また、グラファイトとしては、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などが挙げられる。これらのグラファイト構造を有する炭素粉末の中で好適なものとしては、副生カーボンブラック、アセチレンブラック及び膨張黒鉛を挙げることができる。これらのグラファイト構造を有する炭素粉末は、通常組成物全重量に基づき、0.5~15重量%、好ましくは0.5~10重量%の範囲で用いられる。

無機系蓄熱剤としては、水和塩系潜熱型蓄熱剤が好ましく、この水和塩系潜熱型蓄熱剤としては、例えば $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ などが挙げられるが、これらの中で特に $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ が好適である。

一方、有機系蓄熱剤としては、例えばパラフィンワックス、動植物油脂、高級脂肪酸、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトールなどを挙げることができるが、これらの中でパラフィンワックスが特に好適である。

これらの蓄熱剤を単独で電磁波により加熱した場合には、全体が均一に加熱されず、融解した部分と固化したままの部分ができ、全体が均質に融解するまで時間を要し、熱エネルギーを効率的に蓄えることができない。

本発明組成物においては、(B)成分としてグラファイト構造を有する炭素粉末が用いられる。こ

これらの炭素粉末は、前記したように電磁波により発熱する性質を有することから、組成物中において、(A)成分の蓄熱剤より早く昇温し、電磁波が照射されにくい部分にも熱を伝えるため、局部加熱を抑えて組成物全体を短時間で融解させ、熱エネルギーを効率よく蓄えることが可能となる。

グラファイト構造をもたない不定型な非晶質の炭素粉末、例えば活性炭を蓄熱剤に加えて電子レンジで加熱した場合には、蓄熱剤組成物の局部加熱現象を抑えて、短時間で熱エネルギーを蓄えることは不可能であって、該グラファイト構造をもたない炭素粉末は電磁波による発熱体として適していない。

また、本発明組成物においては、電磁波で加熱融解後、蓄熱剤の融点以下の温度に冷却すると、(B)成分の炭素粉末が結晶核生成剤として作用するので、速やかに潜熱を取り出すことができる。

本発明組成物においては、該炭素粉末を均質に分散させるためや、熱伝達効率を高めるなどの目的で、所望に応じ、(C)成分として無機充てん剤

をさらに配合することができる。この無機充てん剤の配合量は、通常組成物全量に基づき1.0~50重量%、好ましくは2.0~30重量%の範囲で選ばれる。

該無機充てん剤としては、(A)成分の蓄熱剤として水和塩系潜熱型蓄熱剤を用いる場合には、例えばゼオライト、タルク、シリカ、カオリンなどが好ましく用いられる。一方、該蓄熱剤として有機潜熱型蓄熱剤を用いる場合には、例えば非結晶シリカ、酸化チタン、ゼオライトなどが好ましく用いられる。

これらの無機充てん剤の中で、ボイル油給油量が100ml/100g以上のものが好ましく、このような無機充てん剤を配合することにより、組成物は熔融時に増粘し、かつチキソ性が向上して炭素粉末が均質に分散しやすくなり、熔融時に炭素粉末の沈殿を生じないので繰り返し使用も可能となる。これらの無機充てん剤は、2種以上を組み合わせで使用することもできる。

本発明組成物は、粉体状又は熔融状の蓄熱剤と炭素粉末と必要に応じて用いられる無機充てん剤

本発明によると、潜熱型蓄熱剤にグラファイト構造を有する炭素粉末を配合することにより、電磁波加熱の際、炭素粉末が蓄熱剤よりも早く昇温し、電磁波が照射されにくい部分にも熱が伝わり、局部加熱が抑制されて、短時間で効率よく熱エネルギーを蓄えうる蓄熱剤組成物が得られる。さらに、無機充てん剤を加えることにより、熱伝達効率が高められ、より効率よく熱エネルギーを貯えうる蓄熱剤組成物を得ることができる。

また、グラファイト構造を有する炭素粉末は、蓄熱剤として水和塩系のものを用いる場合、その結晶核生成剤として作用するために、過冷却状態が速やかに解除され、容易に熱エネルギーを取り出すことのできる蓄熱剤組成物を得ることができる。

具体的には、例えば水和塩系蓄熱剤として $(\text{NH}_4)_2\text{A}2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を使用し、その150gを15×15cmのシート状容器に封入し、電磁波加熱を0.2~3分間行うことにより、90℃以上に昇温し、かつ室温放置の場合、30分間以上50℃以上に保

粉末とを、ミキサーなどで混合することによって調製することができる。このようにして得られた組成物においては、電磁波加熱の際に、炭素粉末から蓄熱剤へ熱伝播が効率よく行われるためには、該炭素粉末が蓄熱剤中に均質に分散されていることが重要である。

特に、炭素粉末としてカーボンブラックを用いる場合には、該カーボンブラックは粒子の連鎖構造(ストラクチャー)をもち、凝集しやすいため、分散をよくするための機械的処理を混合前に行うのが有利である。

本発明組成物には、所望に応じ、蓄熱剤の添加物として公知のもの、例えば水蒸気の発生を抑制するためのアクリル系吸水性高分子化合物などの吸水剤、熔融時の粘度を調整するためのカルボキシメチルセルロースなどの粘度調整剤、該炭素粉末の分散を良くするための金属セッケンや高級アルコールなどの界面活性剤などを添加することができる。

発明の効果

つことができる。

また、有機系蓄熱剤として融点70℃のパラフィンワックスを使用する場合、電磁波加熱を0.2~3分間行うことにより、100℃以上に昇温し、室温放置の場合、30分間以上70℃以上に保つことができる。

本発明の蓄熱剤組成物は、例えば食品の保温用蓄熱剤、温湿布などの湿布剤と併用する保熱剤、ホットカーラーの蓄熱剤、防寒を目的とした蓄熱剤などとして好適に用いられる。

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例で使用した原料の種類を次に示す。

(1)無機系蓄熱剤

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

純正化学(株)製

試薬一級グレード

$(\text{NH}_4)_2\text{A}2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 同 上

(2)有機系蓄熱剤

マイクロワックス155(mp.70) 日本石油(株)製
ステアリン酸(mp.70) 日本油脂(株)製
PEG-6000(mp.56~61) ライオン(株)製

(3)炭素粉末

(イ) グラファイト構造を有するもの

・カーボンブラック
ケッチェンブラックEC ケッチェンブラック・
インターナショナル
(株)製
ケッチェンブラック600JD 同 上
アセチレンブラック 電気化学(株)製
3050 三菱化成(株)製
#15 旭カーボン(株)製
バルカンXC-72 キャボット社製
・グラファイト BSP-2 中越黒鉛(株)製

(ロ) グラファイト構造を有さないもの

活性炭a;特製白電 武田薬品(株)製
活性炭b;試薬一級グレード
純正化学(株)製

(4)無機充てん剤

トクシールN(シリカ)(ボイル油吸油量 250ml/
100g) 徳山曹達(株)製造

実施例1

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から成る水和塩型蓄熱剤96.0重量部とグラファイト構造を有する炭素粉末であるケッチェンブラックEC4.0重量部とを、ミキサーで均一に粉碎混合して蓄熱剤組成物を調製したのち、その20gをシャーレに入れ、家庭用電子レンジにて、高周波出力500Wで20秒間電磁波加熱を行った。加熱終了直後の組成物の温度は59℃であり、また目視により組成物は均質に溶解している、局部加熱が起こっていないことが確認された。

また、溶解した組成物が融点以下の温度になると、速やかに結晶化による固化が始まることが目視により観察され、過冷却現象が発生していないことが確認された。

なお、温度の測定は接触式デジタル温度計によって行った。

実施例2~12、比較例1~6

第1表に示す種類と量の蓄熱剤と炭素粉末とをミキサーで均一に粉碎、混合して蓄熱剤組成物を調製したのち、実施例1と同様にして、電磁波加熱を行い、加熱終了後の組成物の温度を測定し、かつ組成物の溶解状態(局部加熱の有無)を観察するとともに、速やかに結晶化による固化が始まるかどうかを観察した。速やかに固化した場合、過冷却現象は起こっていないことになる。

なお、比較例2、4の蓄熱剤組成物は、加熱中局部加熱が生じ、全体が均一に溶解するまで、それぞれ180秒、600秒を要した。

第 1 表

		蓄 熱 剤 組 成 物 (重 量 部)				マイクロ波 (出力500W) 加熱時間(秒)	加熱直後 温 度 (℃)	溶 融 状 態	過冷却現象 発生の有無
		水和塩型蓄熱剤		炭 素 粉 末					
		種 類	量	種 類	量				
実 施 例	2	CH ₃ COONa・3H ₂ O	98.0	ケッチェンブラック600JD	2.0	20	60	均一熔融	なし
	3	CH ₃ COONa・3H ₂ O	92.5	アセチレンブラック	7.5	20	58	均一熔融	なし
	4	CH ₃ COONa・3H ₂ O	96.0	3 0 5 0	4.0	20	61	均一熔融	なし
	5	CH ₃ COONa・3H ₂ O	90.0	# 1 5	10.0	20	62	均一熔融	なし
	6	CH ₃ COONa・3H ₂ O	90.0	B S P - 2	10.0	20	58	均一熔融	なし
	7	(NH ₄) ₂ A ₂ (SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	96.0	ケッチェンブラックEC	4.0	30	97	均一熔融	なし
	8	(NH ₄) ₂ A ₂ (SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	98.0	ケッチェンブラック600JD	2.0	30	98	均一熔融	なし
	9	(NH ₄) ₂ A ₂ (SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	92.0	アセチレンブラック	8.0	30	98	均一熔融	なし
	10	(NH ₄) ₂ A ₂ (SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	96.0	バ ル カ ンXC-72	4.0	30	99	均一熔融	なし
	11	(NH ₄) ₂ A ₂ (SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	90.0	# 1 5	10.0	30	99	均一熔融	なし
	12	(NH ₄) ₂ A ₂ (SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	90.0	B S P - 2	10.0	30	97	均一熔融	なし
	比 較 例	1	CH ₃ COONa・3H ₂ O	100.0	-	-	20	48	ほとんど熔融せず
2		CH ₃ COONa・3H ₂ O	100.0	-	-	180	60	均一熔融	あり
3		(NH ₄) ₂ A ₂ (SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	100.0	-	-	30	35	ほとんど熔融せず	-
4		(NH ₄) ₂ A ₂ (SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	100.0	-	-	600	60	均一熔融	あり
	5	CH ₃ COONa・3H ₂ O	85.0	活 性 炭 a	15.0	20	38	ほとんど熔融せず	-
	6	(NH ₄) ₂ A ₂ (SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	85.0	活 性 炭 b	15.0	20	40	ほとんど熔融せず	-

実施例13~25

第2表に示す種類と量の蓄熱剤、グラファイト構造の炭素粉末及び無機充てん剤を、ミキサーで均一に粉砕、混合して蓄熱剤組成物を調製したのち、実施例1と同様に実施した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

		蓄 熱 剤 組 成 物 (重 量 部)						マイクロ波 (出力500W) 加熱時間(秒)	加熱直 後温度 (℃)	溶融状態	過冷却現象 発生の有無
		水和塩型蓄熱剤		炭 素 粉 末		無機充てん剤					
		種 類	量	種 類	量	種 類	量				
実 施 例	13	CH ₃ COONa・3H ₂ O	91.0	ケッチェンブラックEC	4.0	ゼオライト	5.0	15	59	均一溶融	なし
	14	CH ₃ COONa・3H ₂ O	49.0	ケッチェンブラック600JD	2.0	タルク	49.0	15	63	均一溶融	なし
	15	CH ₃ COONa・3H ₂ O	82.5	アセチレンブラック	7.5	シリカ	10.0	15	59	均一溶融	なし
	16	CH ₃ COONa・3H ₂ O	86.0	3050	4.0	ゼオライト	10.0	15	60	均一溶融	なし
	17	CH ₃ COONa・3H ₂ O	80.0	#15	10.0	ゼオライト	10.0	15	58	均一溶融	なし
	18	CH ₃ COONa・3H ₂ O	80.0	BSP-3	10.0	ゼオライト	10.0	15	61	均一溶融	なし
例	19	(NH ₄) ₂ A(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	86.0	ケッチェンブラックEC	4.0	シリカ	10.0	20	101	均一溶融	なし
	20	(NH ₄) ₂ A(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	96.0	ケッチェンブラック600JD	2.0	ゼオライト	2.0	20	98	均一溶融	なし
	21	(NH ₄) ₂ A(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	88.0	ケッチェンブラック600JD	2.0	ゼオライト	10.0	20	96	均一溶融	なし
	22	(NH ₄) ₂ A(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	82.0	アセチレンブラック	8.0	ゼオライト	10.0	20	102	均一溶融	なし
	23	(NH ₄) ₂ A(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	86.0	バルカンXC-72	4.0	ゼオライト	10.0	20	97	均一溶融	なし
	24	(NH ₄) ₂ A(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	80.0	#15	10.0	ゼオライト	10.0	20	98	均一溶融	なし
	25	(NH ₄) ₂ A(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O	85.0	BSP-3	10.0	ゼオライト	5.0	20	98	均一溶融	なし

実施例26～32

第3表に示す種類と量の有機系潜熱型蓄熱剤をあらかじめ80℃にて熔融した状態にし、これに第3表に示す種類と量のグラファイト構造の炭素粉末及び無機充てん剤を加え、十分にかきまぜて均質に混合したのち、この50gを型(直径8.5cmの円形底面、厚み1cmの円盤)に入れ、自然冷却して蓄熱剤組成物を調製した。なお、カーボンブラックの粉碎については、ボールミル中で20秒間行った。

次いで、該組成物を家庭用電子レンジ(高周波出力500W)で所定時間電磁波加熱を行い、加熱終了直後の組成物の温度を測定するとともに、組成物の熔融状態を目視により観察し、局部加熱の有無を調べた。その結果を第3表に示す。

第 3 表

		器 熱 剤 組 成 物 (重 量 部)						マイクロ波 (出力500W) 加熱時間(秒)	加熱直 後温度 (℃)	熔融状態	繰り返し 使用 ²⁾
		有 機 系 器 熱 剤		炭 素 粉 末		無機充てん剤					
		種 類	量	種 類	量	種 類	量				
突 施	26	マイクロワックス-155	94	ケッチェンブラックEC	3	トクシールN	3	70	100	均一熔融	○
	27	マイクロワックス-155	93	ケッチェンブラックEC	4	トクシールN	3	70	150	均一熔融	○
	28	マイクロワックス-155	96.5	ケッチェンブラックEC-P ¹⁾	1.5	トクシールN	2	70	110	均一熔融	○
	29	ステアリン酸	96.5	ケッチェンブラックEC-P ¹⁾	1.5	トクシールN	2	70	105	均一熔融	○
	30	PEG-6000	96.5	ケッチェンブラックEC-P ¹⁾	1.5	トクシールN	2	70	108	均一熔融	○
	31	マイクロワックス-155	93	アセチレンブラック-P ¹⁾	4	トクシールN	3	90	115	均一熔融	○
例	32	マイクロワックス-155	87	グラファイト	10	トクシールN	3	90	106	均一熔融	○

注1) 粉砕したことを示す。

2) ○: 繰り返し使用可、×: 繰り返し使用不可

